

8/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010597299

WPI Acc No: 1996-094252/199610

XRAM Acc No: C96-030186

Prod'n. of emulsion for paints of good storability - by emulsion polymerising cyclic dimethylsiloxane oligomer and vinyl polymerisation functional gp.-contg. multi-functional alkoxy silane, etc.

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD (MITR)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8003253	A	19960109	JP 94156455	A	19940616	199610 B
JP 3387633	B2	20030317	JP 94156455	A	19940616	200323

Priority Applications (No Type Date): JP 94156455 A 19940616

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8003253	A		6	C08F-290/06	
JP 3387633	B2		6	C08F-290/06	Previous Publ. patent JP 8003253

Abstract (Basic): JP 8003253 A

The prodn. of an emulsion comprises: (a) applying emulsion polymerisation to a cyclic dimethylsiloxane oligomer, 50-99 mol.% based on S and a vinyl polymerisation functional gp.-contg. multifunctional alkoxy silane, 1-50 mol.% in the presence of an acid emulsifier having a vinyl polymerising functional gp., and a sulphonic acid gp. or a sulphate ester gp. in molecules; and (b) graft-copolymerising a vinyl polymerising monomer with the resulting neutralised silicone polymer emulsion, using a radical polymerisation initiator. The wt. of the vinyl polymerising monomer is 0.4-20 times the wt. of the silicone polymer in the silicone polymer emulsion. The graft copolymerisation is performed by impregnating the vinyl polymerising monomer in the particles of the siloxane polymer in the silicone polymer emulsion. The resulting emulsion or water-diluted emulsion is sprayed or coated by other methods on plastics, metal plates, or surface-treated base material. The emulsion is dried and hardened to form a coated film. USE - The method produces emulsion used for paints. ADVANTAGE - The emulsion creates a coated film having good appearance and durability. The emulsion has good preservation stability to allow the use of the emulsion for various paints. The method stably produces the emulsion contg. polysiloxane at lower costs.

Dwg.0/0

Title Terms: PRODUCE; EMULSION; PAINT; STORAGE; EMULSION; POLYMERISE; CYCLIC; DI; METHYL; SILOXANE; OLIGOMER; VINYL; POLYMERISE; FUNCTION;

GROUP; CONTAIN; MULTI; FUNCTION; ALKOXY; SILANE
Derwent Class: A14; A26; A82; G02
International Patent Class (Main): C08F-290/06
International Patent Class (Additional): C08F-002/24; C08F-283/12;
C08G-077/442; C09D-005/02; C09D-151/08; C09D-155/00; C09D-183/10
File Segment: CPI
Manual Codes (CPI/A-N): A04-A; A06-A00A; A07-B; A08-S05; A10-C03B; A10-D;
A11-B05; A11-B05B1; A12-B01C; A12-B01W; G02-A01A; G02-A02B1
Polymer Indexing (PS):
<01>
001 018; D13-R; G0022-R D01 D51 D53 F87 F86 H0146; P1456 P1445 F81
F86
D01 D11 D50 D82 Si 4A; H0088 H0011; L9999 L2528 L2506; L9999
L2551
L2506; S9999 S1025 S1014; H0011-R
002 018; Q9999 Q7169 Q7158 Q7114; N9999 N7067 N7034 N7023; N9999
N7147
N7034 N7023; K9552 K9483; K9574 K9483; N9999 N6780-R N6655;
B9999
B5287 B5276; B9999 B3532 B3372; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276;
ND01
; ND04
003 018; C999 C088-R C000; C999 C293
004 018; D60 D63 F60 F62; A999 A635 A624 A566
?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-3253

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/06	M R Y			
2/24	M B S			
283/12	M Q V			
C 0 8 G 77/442	N U K			
C 0 9 D 151/08	P G X			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-156455

(22) 出願日 平成6年(1994)6月16日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 柳ヶ瀬 昭

広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン
株式会社中央研究所内

(72) 発明者 藤本 雅治

広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン
株式会社中央研究所内

(72) 発明者 田久 正幸

広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン
株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 田村 武敏

(54) 【発明の名称】 塗料用エマルジョンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐候性に優れ、シリコーン樹脂の有する撥水性、弾性を備えた塗膜を形成でき、貯蔵安定性に優れたシリコーン／アクリルエマルジョンを作ること。

【構成】 1～99モル%の環状ジメチルシロキサンと、1～50モル%のビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシランを、特定構造の乳化剤の存在下に重合し、中和したシリコーン樹脂エマルジョンに、ビニル重合性単量体をグラフト重合せしめることを特徴とするエマルジョンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素原子の量を基準として50モル%以上、99モル%以下の環状ジメチルシロキサンオリゴマー、および1モル%以上、50モル%以下のビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシランを、分子中にビニル重合性官能基とスルホン酸基または硫酸エステル基を有する酸性乳化剤の存在下で乳化重合し、中和したシリコーン重合体エマルジョン(A)に、ビニル重合性単量体(B)をラジカル重合開始剤を用いてグラフト共重合することを特徴とするエマルジョンの製造方法。

【請求項2】 ビニル重合性単量体(B)をシリコーン重合体エマルジョン(A)中のシロキサン重合体の粒子中に含浸させた状態でグラフト共重合することを特徴とする請求項1記載のエマルジョンの製造方法。

【請求項3】 シリコーン重合体エマルジョン(A)中のシリコーン重合体の重量に対し、0.4倍以上、20倍以下のビニル重合性単量体(B)を用いることを特徴とする請求項1または請求項2記載のエマルジョンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は塗料用エマルジョンの製造方法に関し、さらに詳しくは耐候性、耐水性に優れ、かつ、優れた外観を有する塗膜を与える水分散型ポリシロキサンを含有する塗料用エマルジョンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリシロキサン樹脂は耐熱性、撥水性および耐候性に優れ、塗料用樹脂として有用な特徴をもつが、ポリシロキサン単独で構成される樹脂は、その弾性率および強度が低すぎるために、この樹脂より強靱な塗膜を形成することは難しく、ポリシロキサン樹脂単独にて構成される塗料の用途は狭い範囲に限定される。そのため、従来よりポリシロキサン樹脂とアクリル樹脂あるいはポリエステル樹脂などを組合せて、それぞれの樹脂の特徴を生かす工夫がなされている。

【0003】また、樹脂成分を水中に乳化分散した、いわゆるエマルジョン塗料は、溶剤系塗料に比べて引火、中毒および大気汚染の危険性が極めて小さいことなどから、アクリル系樹脂エマルジョン、ウレタン系樹脂エマルジョンなどのさまざまなタイプのエマルジョンが開発され、広く利用されているが、ポリシロキサン樹脂を大量に含有するエマルジョン塗料の実用化に際しては、まだいくつかの解決すべき課題が残されており、一般の塗料用途に広く利用されるには至っていないのが現状である。

【0004】特公昭63-23212号公報には、ポリシロキサンの側鎖に複数のアルコール性水酸基を導入したものをを用いた水溶性塗料の製造方法が示されている。しかし、このように完全に水に溶解するタイプのポリシロキサン樹脂を用いた塗料には、塗膜特性の向上を目的

としてポリシロキサン樹脂を高分子量化した場合、塗料粘度が高くなり、その塗装性が低下するという欠点がある。さらに、この塗料より形成した塗膜は、親水性の官能基を大量に有するために、塗膜の撥水性や耐水性が低い傾向にある。

【0005】特開平1-315451号公報および特開平2-92974号公報には、ビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシランとビニル重合性モノマーの共重合によって得られた架橋ポリシロキサンよりなる芯(コア)の表層に、ビニル重合性官能基を導入した上で、親水基を有するアクリルポリマーの殻(シェル)を形成させた、いわゆるコア/シェル型エマルジョンの発明が開示されており、優れたチクソトロピー性によって、タレ性が改良されることが示されている。しかしながら、この方法で多量のポリシロキサンを導入したエマルジョン塗料を作ろうとすると、高価なグラフト交叉剤を大量に仕込むことが必要になり、原料コストが高くなるという問題点を生じる。

【0006】特開平1-161057号公報には、シラノールあるいはアルコキシシランを有するシリコーン重合体と有機重合体とを非イオン性界面活性剤の存在下で混合し、水ベース有機重合体を変性する方法が示されており、耐腐食性が向上した塗料が示されている。しかしながら、この方法では、有機重合体とシリコーン重合体を連結するために用いるシリコーン重合体に大量のアルコキシシランまたはシラノール基を導入する必要があり、また、用いる有機重合体とシリコーン重合体の間に生成するSi-O-C結合は化学的な安定性が劣るという欠点がある。さらに、このような異質な重合体の混合物においては、重合体混合物の流動性の改良および両重合体の相溶性を補うため、その混合時に両重合体共通の良溶媒を添加する必要がある、環境汚染に対する懸念が依然として残る。

【0007】特開平4-202554号公報には、ビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシランとビニル重合性モノマーとの乳化重合に際し、ジアルコキシジメチルシランを混合して重合することにより、可撓性のあるコンクリート外壁塗料用エマルジョン樹脂が得られている。しかしながら、この方法ではジアルコキシジメチルシランを大量に用いるため、原料コストが高くなるという問題点に加えて、アルコキシシランの重縮合の際に、大量のアルコールが副生するという難点を有する。

【0008】特開平4-89813号公報には、ラジカル重合性官能基を側鎖に有するポリシロキサンを合成した後で、薄膜蒸留によりオリゴマー成分を除去し、ついでノニオン系乳化剤を用いてポリシロキサン成分を水中に乳化分散させ、これにアクリル系単量体などをグラフト重合してエマルジョンを得る発明が示されており、得られたエマルジョンは建材用の塗料に利用できることが示されている。しかしながら、この発明では、ラジカル

重合性官能基を側鎖に有するポリシロキサンを剪断力によって水中に分散させる方法を用いているため、当該シロキサンを水中に微分散させることが難しい。例えば、分子量の大きなポリシロキサンは、その粘度が大きく、水に分散させるにはより強力な剪断力を発生させる特殊な装置が必要になり、また、架橋したポリシロキサンの水中への分散はさらに困難となる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の持つ欠点を解消するためになされたものであり、本発明の目的は、ポリシロキサンを含有し、かつ、外観良好な塗膜を与える安価な水分散型エマルジョン樹脂の製造方法を提供しようとするものである。

【0010】

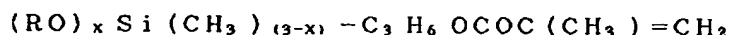
【課題を解決するための手段】かかる現状に鑑み、本発明者等は上記目的を達成するため鋭意検討した結果、本発明を完成したものである。すなわち、本発明の要旨とするところは、ケイ素原子の量を基準として50モル%以上、99モル%以下の環状ジメチルシロキサンオリゴマーおよび1モル%以上、50モル%以下のビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシランを、分子中にビニル重合性官能基とスルホン酸基または硫酸エステル基を有する酸性乳化剤の存在下、水中で乳化重合し、中和して得たシリコーン重合体エマルジョン(A)に、ビニル重合性単量体(B)をラジカル重合開始剤の存在下でグラフト共重合することを特徴とするエマルジョンの製造方法である。

【0011】環状ジメチルシロキサンオリゴマーとビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシランの合計量と水との比率は任意に選択できるが、重量比にて1:1~1:9の範囲が好ましい。本発明に使用する乳化剤の少なくとも一部は、分子中にビニル重合性官能基とスルホ

ン酸基または硫酸エステル基を含有することが必要である。ビニル重合性官能基を有さない乳化剤を用いて作った類似のエマルジョンより作った塗膜は、その外観および耐久性を損なうので、その使用量は少ないほどよい。ビニル重合性官能基を有さない乳化剤の使用量は、エマルジョン中の固形分量に対して好ましくは0.5%以下であり、より好ましくは0.2%以下である。分子中にビニル重合性官能基とスルホン酸基または硫酸エステル基を有する乳化剤としては、例えば、オクチルジプロベニルフェノールエチレンオキシド10モル付加物硫酸エステルが挙げられる。この乳化剤の好ましい使用量は目的とするエマルジョンの粒子径、固形分量、重合温度および他の界面活性剤の併用により変化するが、シロキサンの重合を速やかに進行させるためには、環状ジメチルシロキサンオリゴマーとビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシラン合計量に対して0.5重量%以上用いるのが好ましい。シリコーン重合体の好ましい重量平均分子量は、10,000以上であり、より好ましくは、50,000以上である。

【0012】ビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシランに含まれるビニル重合性官能基は、通常のラジカル重合においてビニル重合性単量体(B)と共重合可能なものであればいかなるものでもよく、例えば、ビニル基、アリル基、γ-アクリロイロキシプロピル基、γ-メタクリロイロキシプロピル基、p-ビニルフェニル基などが挙げられるが、共重合性の良好なビニル重合性単量体単位の例としては、メタクリロイロキシ基が挙げられる。ビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシランとして好ましいものの一つは、下記の一般式[1]で示される化合物である。

【化1】



(式中、Rはメチル基またはエチル基を、Xは1~3の整数を示す)

【0013】シロキサンの重合温度はとくに限定されないが、少なくとも一度は60℃以上の熱履歴を受けさせることが好ましく、さらに好ましくは75℃以上の熱履歴を受けさせることである。得られるシロキサン重合体エマルジョン(A)中のシリコーン重合体粒子の粒子径は、原料の水中への予備分散の度合い、乳化剤量、重合温度および原料の供給方法によって制御できる。より小さい粒子径を有するシリコーン重合体エマルジョンは、原料と水を乳化剤の存在下でホモジナイザーなどの高シエア発生装置により予備乳化するか、原料または予備乳化液を水中に滴下するか、乳化剤を増量するか、重合温度を上昇させるかのいずれかの方法、あるいは、これらの方法を適宜組合せることにより得ることができる。シロキサンの重合に要する時間は、重合条件によって変化する

が、通常は0.5時間以上、1ヶ月以下である。

【0014】酸性乳化剤の存在下で重合されたシロキサン重合体中には、実質的に未反応のアルコキシシランが残存しない。得られたシロキサン重合体のエマルジョンは強い酸性を示すので、シロキサンの重合終了後に中和する必要がある。

【0015】続いて行うビニル重合性単量体の乳化重合に用いるラジカル重合開始剤は、乳化ラジカル重合に用いられる周知の重合開始剤が利用できる。ビニル重合性単量体の仕込み方法はとくに制限されないが、シロキサン重合体中のグラフト活性点との共重合をより効率的に進めるうえでは、重合開始前にあらかじめシロキサン重合体のエマルジョンとビニル重合性単量体の少なくとも一部をよく混合し、シロキサン重合体粒子中にビニル重

合性単量体を含浸させておくことが好ましい。より好ましくは、ビニル重合性単量体の全量を重合前にシロキサン重合体粒子に含浸させる、いわゆるシード重合を行うことにより、生成する重合体とシロキサン重合体とのからみ合いが最も良好となる。

【0016】ビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシランの使用量は、ケイ素原子を基準にして1モル%以上、50モル%以下であることが必要で、ビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシランの使用量が1モル%未満として得たエマルジョン塗料より得られる塗膜は、その透明性が不良となり、一方、当該アルコキシシランの使用量が50モル%を越える割合として得たエマルジョン塗料は、原料コストの点で不利になることに加えて、シリコーン重合体の縮合時に脱離するアルコールなどの副生物がエマルジョンの安定性を低下させやすく、その取り扱い性が悪くなり、さらにこのエマルジョン塗料より形成した塗膜の性能も損なわれるので好ましくない。

【0017】好ましくは、ビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシランの使用量は1.5モル%以上、40モル%以下であり、さらに好ましくは3モル%以上、20モル%以下である。3モル%以上のビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシランを用いて作ったエマルジョン塗料より得られる塗膜は、その透明性は極めて良好となり、一方、当該多官能アルコキシシランの使用量を20モル%以下とすると、シロキサン重合体の乳化重合の際のラテックス安定性が極めて良好となる。ビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシランから生じるシロキサン結合の数は1～3個であるが、3個のシロキサン結合を形成しうるトリアルコキシシランなどのいわゆる3官能シランをグラフト交叉剤として用いると、その使用量に応じて得られるシロキサン重合体が架橋されてしまい、ビニル重合性単量体(B)との相溶性が低下し、該シロキサン重合体を用いて作ったエマルジョン塗料より形成した塗膜は、塗膜の透明性あるいは耐久性を低下させるので、好ましくは、この3官能シランの含有量は上記の基準で10モル%以下、さらに好ましくはグラフト交叉単位(C)の全量に対して20モル%以下であり、最も好ましくは3官能シランの含有量は0モル%である。2官能ないし1官能シラン化合物に導入される不活性なケイ素原子上の置換基は、とくに限定されないが、一般的には、メチル基に代表されるアルキル基、フェニル基あるいはこれらの誘導体であり、その合計量は2官能シランの場合は1個となり、1官能シランの場合は2個となる。

【0018】ビニル重合性単量体(B)は、必要に応じて自己架橋性官能基側鎖を含有することができる。自己架橋性官能基側鎖をビニル重合性単量体のビニル重合性単量体(B)中の含有量を2モル%以上として作ったエマルジョン塗料より得られる塗膜は、その耐久性は著しく向上する傾向にある。ここで自己架橋性官能基とは、樹脂がエマルジョン中に分散し、室温で保管されている間は

化学的に安定であって、エマルジョンの塗装時の乾燥、加熱あるいはその他の外的要因の印加によって側鎖官能基同士の間で架橋反応を生じるような官能基を指す。自己架橋性官能基を側鎖に有するビニル重合性単量体の例としては、グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート、N-アルコキシメチルアクリルアミドなどが挙げられ、中でもN-ブトキシメチルアクリルアミドは官能基の保存安定性および加熱架橋硬化時の反応性バランスの点で扱いやすい特性を有する。

【0019】ビニル重合性単量体(B)中には、さらに水酸基またはカルボキシル基から選ばれた少なくとも1種の官能基側鎖を含有させることができる。水酸基またはカルボキシル基から選ばれた少なくとも1種の官能基側鎖を持つビニル重合性単量体を合計で2モル%以上含有させることによって、水酸基またはカルボキシル基は、上述の自己架橋性側鎖と反応することができ、またこのような極性官能基を導入したエマルジョン塗料より形成した塗膜は、基材への密着性を向上させる効果を有する。しかし、これらの極性基含有ビニル重合性単量体のビニル重合性単量体(B)中の含量が20モル%を越えると、形成した塗膜の耐水性などの耐久性が低下し、またシロキサン重合体(A)とビニル重合性単量体(B)との乳化ラジカル重合時のラテックス安定性を低下させる傾向があり、好ましくない。

【0020】ビニル重合性単量体(B)のうち、極性官能基を含有しない成分の例としては、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、シクロアルキルメタクリレート、シクロアルキルアクリレートおよびスチレンが挙げられ、これらから選ばれた少なくとも1種をビニル重合性単量体(B)中に60重量%以上含有することが好ましい。

【0021】ビニル重合性単量体(B)の重合によって得られるビニル重合体のガラス転移温度は、有機溶剤等の造膜助剤の添加によって変化するが、-30℃～30℃の範囲であることが好ましい。これは、ビニル重合体のガラス転移温度が-30℃未満であると、得られる塗膜の強度が低下する傾向にあり、30℃を越えると、本発明の塗料用エマルジョンの造膜性が低下する傾向にあるためである。

【0022】シリコーン重合体の重量に対するビニル重合性単量体の共重合量は、0.4倍以上、20倍以下であることが好ましい。ビニル重合性単量体の重合量が0.4倍未満として得たエマルジョン塗料より得られる塗膜は、その柔軟性は良好となるが、塗膜の強度および表面硬度が低下する傾向にある。ビニル重合性単量体の重合量が20倍を越える割合としたエマルジョン塗料は、シリコーン重合体含量が少なくなり、シリコーン重合体の特徴である撥水性および柔軟性を備えた塗膜が得られにくくなる傾向がある。より好ましくは、1倍以上、15倍以下の範囲である。

【0023】本発明により得られたエマルジョンはそのままで、あるいは水で希釈してプラスチック、金属板、あるいは表面処理された基材上に、吹きつけあるいはその他の方法で塗装した後、乾燥、硬化して塗膜とすることができる。本発明の方法によって得られるエマルジョンの保存安定性は良好である。

【0024】本発明の方法によって得られるエマルジョン中に含まれる重合体粒子の粒子径は任意に変更できるが、通常平均粒子径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ 程度である。本発明の方法によって得られたエマルジョンにおいては、粒子径とこのエマルジョンより形成した塗膜の透明性ととの相関は小さい。

【0025】エマルジョン中の樹脂成分含有率は通常50%以下の含有率で任意に選択できるが、濃縮を行えばさらに高濃度とすることも可能である。通常のスプレー塗装に供するエマルジョンとする場合には、その塗工性および得られる塗膜の性能を考慮し、樹脂含有率15～45%のエマルジョンとするのが好ましい。

【0026】本発明の方法で得られたエマルジョンは必要に応じて顔料、安定剤、補助硬化剤あるいは硬化助剤を加えることもでき、さらに他のエマルジョン樹脂、水溶性樹脂あるいは粘性制御剤と混合して用いてもよい。本発明の方法で得られたエマルジョンを使用して作成された塗膜は平滑で良好な光沢を有し、改良された耐久性を有する。

【0027】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。なお、実施例中の「部」はすべて重量部である。

【0028】

【実施例1】ジメチルサイクリックス（環状ジメチルシロキサンオリゴマー3～7量体混合物）90部、 γ -メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン（ビニル重合性官能基含有多官能アルコキシシラン）10部、水300部、およびオクチルジプロピルフェノールエチレンオキシド10モル付加物硫酸エステルナトリウム塩0.5部を、ホモキサーで予備混合した後に、ホモナイザーにより $200\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力で剪断し、強制乳化してシリコーン原料エマルジョンを得た。次いで、水100部、およびオクチルジプロピルフェノールエチレンオキシド10モル付加物硫酸エステル10部を、攪拌機、コンデンサー、加熱ジャケットおよび滴下ポンプを備えたフラスコに仕込み、フラスコ内の温度を $80\sim 88^\circ\text{C}$ に保ちながら3時間かけて上記のシリコーン原料エマルジョンを滴下した。滴下終了後、さらに1時間加熱、攪拌を続けた後、得られたエマルジョンを室温まで冷却し、水酸化ナトリウムにより中和してシリコーン重合体エマルジョン(A)を得た。

【0029】得られたシリコーン重合体エマルジョン(A)を攪拌機、コンデンサー、加熱ジャケットおよび不活性ガス導入孔を備えたフラスコに仕込み、窒素雰囲気

下でビニル重合性単量体成分(B)として、メタクリル酸メチル(MMA)80部、メタクリル酸n-ブチル(BA)90部、メタクリル酸ヒドロキシエチル(HEMA)10部、メタクリル酸(MAA)10部、N-ブトキシメチルアクリルアミド(N-BMAAm)10部、および開始剤としてクメンハイドロパーオキシド(CHP)1部を加えて10分攪拌した。次いで温度を 65°C まで上げ、EDTA、ロンガリット、酸化第一鉄の水溶液を添加してラジカル重合を開始した。重合は3時間で完結し、反応液を室温まで冷却してシリコーン・アクリル複合ポリマーエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの粘度および塗工性は1週間以上変化なく、安定したものであった。

【0030】得られたエマルジョンは塗装に適した粘度を有し、バーコーターにより試験鋼板上に塗布、室温乾燥したところ、平滑、透明な塗膜が得られた。さらにこの塗膜を 150°C で25分間加熱したところ、平滑、透明で強靱な塗膜が得られ、光沢計で測定した塗膜の 60° グロス値は90であった。得られた塗膜をさらに室温、大気中に2週間保存したところ、塗膜外観にまったく変化は認められなかった。また、この加熱硬化塗膜を 80°C の温水に1週間浸漬した後に測定した 60° グロス値も90であり、塗膜の耐水性は良好であることが示された。

【0031】

【実施例2】ビニル重合性単量体成分(B)のうち、N-BMAAmを0部とした以外は実施例1と同様にしてエマルジョン塗料を作り、この塗料より形成した塗膜の初期光沢は良好で、大気中2週間の放置によって塗膜外観に変化は認められなかった。耐水試験後の 60° グロス値は78であった。

【0032】

【比較例1】乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、乳化剤兼シリコーン重合触媒としてドデシルベンゼンスルホン酸10部を用いるほかは実施例1と同様にしてエマルジョンを作り、このエマルジョンを試験鋼板上に塗装、乾燥した後、 150°C 、25分の熱処理して得た塗膜の初期外観は良好であったが、この塗膜を大気中で2週間保管すると塗膜表面に乳化剤のブリードアウトによる曇りが発生した。

【0033】

【比較例2】乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、乳化剤兼シリコーン重合触媒としてドデシルベンゼンスルホン酸10部を用いるほかは実施例2と同様にしてエマルジョンを作り、このエマルジョンを試験鋼板上に塗装、乾燥した後、 150°C 、25分の熱処理して得た塗膜の表面には乳化剤のブリードアウトが認められ、これを拭き取った後、塗膜を大気中で2週間保管すると再度塗膜表面に乳化剤のブリードアウトによる曇りが発生した。

【0034】

【比較例3】グラフト交叉剤の使用量を表1に示すごと

く減らした以外は実施例 1 と同様にしてエマルジョンを作り、このエマルジョンより形成した塗膜の透明性は不良となった。実施例 1、2 および比較例 1 ～ 3 の条件お

よび結果をまとめて表 1 に記す。

【表 1】

実施例 No.	A 成分 上段 (質量部 wt%)		B 成分 上段 (質量部 wt%)					乳化 剤種類	透明 性	初 期 光 沢	乳化剤 ブリード アウト %	耐水 試験後 光沢
	DMC	ポリシロキサン	MDA	BA	HEMA	MMA	N- BMAAm					
実施例 1	90 (96.9)	10 (3.1)	80 (45.4)	90 (39.9)	10 (4.4)	10 (6.6)	10 (3.6)	a	○	90	○	90
実施例 2	90	10	80 (47.1)	90 (41.5)	10 (4.5)	10 (6.8)	0 (0)	a	○	90	○	78
比較例 1	90 (96.9)	10 (3.1)	80 (45.4)	90 (39.9)	10 (4.4)	10 (6.6)	10 (3.6)	b	△	90	△	90
比較例 2	90	10	80 (47.1)	90 (41.5)	10 (4.5)	10 (6.8)	0 (0)	b	○	90	×	74
比較例 3	98 (99.4)	2 (0.6)	80	90	10	10	10	a	×	—	—	—

※注 1). 乳化剤種類

a : オクチルジプロピルフェノールエチレンオキシド10モル付加物硫酸エステル
(ナトリウム塩)

b : ドデシルベンゼンスルホン酸 (ナトリウム塩)

2). 透明性評価

ガラス板上に塗った厚さ約 100μm の加熱硬化塗膜の目視評価において、

- : 曇りが認められない。
- △ : わずかに曇りが認められる。
- × : 明らかに白濁が認められる。

3). 乳化剤ブリードアウト

塗布 150℃にて25分熱処理された塗膜をさらに2週間大気中に放置し、塗膜表面の外観変化を観察したところ、

- : 外観良好で変化が認められない。
- △ : 表面に曇りが発生する。
- × : 最初から曇りが認められ、さらに曇りが発生する。

【0035】

【発明の効果】本発明の製造方法で得られたエマルジョンはポリシロキサンを含有する水性塗料用樹脂として用いることができ、外観および耐久性良好な塗膜を与え、

かつ、良好な保存安定性を有するので、さまざまな塗料用途に利用できる。また、本発明の製造方法は水性塗料用ポリシロキサン含有エマルジョンを安定かつ安価に製造できる方法として極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 9 D 183/10

識別記号

PMV

庁内整理番号

F I

技術表示箇所